





USE OF POLYMERS WITH ISOLATED CHROMOPHORES AS ELECTROLUMINESCENT MATERIALS

Patent number: WO9507955
Publication date: 1995-03-23
Inventor: STERN ROLAND [DE]; SCHENK HERMANN [DE]; SALBECK JOSEF [DE]; STEHLIN THOMAS [DE]; SCHERF ULLRICH [DE]; MUELLEN KLAUS [DE]; LEISING GUENTHER [AT]
Applicant: HOECHST AG [DE]; STERN ROLAND [DE]; SCHENK HERMANN [DE]; SALBECK JOSEF [DE]; STEHLIN THOMAS [DE]; SCHERF ULLRICH [DE]; MUELLEN KLAUS [DE]; LEISING GUENTHER [AT]
Classification:
- international: C09K11/06; H05B33/14
- european: C08G61/10; C08G61/12; C09K11/06; H01L51/30D8; H01L51/30H
Application number: WO1994EP02899 19940901
Priority number(s): DE19934331401 19930915

Also published as:

 EP0719309 (A1)
 US5856434 (A1)
 DE4331401 (A1)
 EP0719309 (B1)

Cited documents:

 WO9415441

Abstract of WO9507955

The use of a polymer containing conjugally cross-linked chromophore segments, the emission properties of which are determined by those of the individual chromophore segments, in electro-optical switching and indicating devices. Electroluminescent devices containing the polymers of the invention also exhibit high colour purity. Blue and white electroluminescence, in particular, can also be obtained with the polymers used in the invention.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09K 11/06, H05B 33/14</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/07955 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. März 1995 (23.03.95)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/02899 (22) Internationales Anmeldedatum: 1. September 1994 (01.09.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 31 401.5 15. September 1993 (15.09.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STERN, Roland [DE/DE]; Dantestrasse 10, D-65189 Wiesbaden (DE). SCHENK, Hermann [DE/DE]; Breckenheimer Strasse 32, D-65719 Hofheim (DE). SALBECK, Josef [DE/DE]; Am Flachsland 56, D-65779 Kelkheim (DE). STEHLIN, Thomas [DE/DE]; Frankfurter Strasse 14, D-65830 Krißfeld (DE). SCHERF, Ulrich [DE/DE]; Rathausstrasse 14, D-55252 Mainz (DE). MÜLLEN, Klaus [DE/DE]; Draiser Strasse 82b, D-55128 Mainz (DE). LEISING, Günther [AT/AT]; St.-Peter-Haupt- Strasse 33a, A-8042 Graz (AT).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p>
<p>(54) Title: USE OF POLYMERS WITH ISOLATED CHROMOPHORES AS ELECTROLUMINESCENT MATERIALS (54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON POLYMEREN MIT ISOLIERTEN CHROMOPHOREN ALS ELEKTROLUMINESZENZ-MATERIALIEN (57) Abstract The use of a polymer containing conjugally cross-linked chromophore segments, the emission properties of which are determined by those of the individual chromophore segments, in electro-optical switching and indicating devices. Electroluminescent devices containing the polymers of the invention also exhibit high colour purity. Blue and white electroluminescence, in particular, can also be obtained with the polymers used in the invention. (57) Zusammenfassung Verwendung eines Polymers, enthaltend konjugativ verknüpfte Chromophorsegmente, dessen Emissionseigenschaften durch die Emissionseigenschaften der einzelnen Chromophorsegmente bestimmt werden, in elektrooptischen Schalt- und Anzeigevorrichtungen. Elektrolumineszenzvorrichtungen, die erfindungsgemäße Polymere enthalten, zeichnen sich unter anderem durch eine hohe Farbreinheit aus. Mit den erfindungsgemäß verwendeten Polymeren lassen sich insbesondere auch blaue und weiße Elektrolumineszenz erzielen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verwendung von Polymeren mit isolierten Chromophoren als Elektrolumineszenzmaterialien

Es besteht ein hoher industrieller Bedarf an großflächigen Festkörper-Lichtquellen für eine Reihe von Anwendungen, überwiegend im Bereich von Anzeigeelementen, der Bildschirmtechnologie und der Beleuchtungstechnik. Die an diese Lichtquellen gestellten Anforderungen können zur Zeit von keiner der bestehenden Technologien völlig befriedigend gelöst werden.

Neben anorganischen sind seit etwa 30 Jahren auch organische Elektrolumineszenzmaterialien und -vorrichtungen bekannt (siehe z.B. US-A-3,172,862). Bis vor kurzem waren aber solche Vorrichtungen in ihrer praktischen Verwendbarkeit stark eingeschränkt.

In WO 90/13148 und EP-A 0 443 861 sind Elektrolumineszenzvorrichtungen beschrieben, die einen Film aus einem konjugierten Polymer als lichtemittierende Schicht (Halbleiterschicht) enthalten. Solche Vorrichtungen bieten im Vergleich zu den bisher bekannten zahlreiche Vorteile, wie die Möglichkeit, großflächige, flexible Displays einfach und kostengünstig herzustellen. Im Gegensatz zu Flüssigkristalldisplays sind Elektrolumineszenzdisplays selbstleuchtend und benötigen daher keine zusätzliche rückwärtige Beleuchtungsquelle.

Eine typische Vorrichtung nach WO 90/13148 besteht aus einer lichtemittierenden Schicht in Form eines dünnen, dichten Polymerfilms (Halbleiterschicht), der wenigstens ein konjugiertes Polymer enthält. Eine erste Kontaktschicht steht in Kontakt mit einer ersten Oberfläche, eine zweite Kontaktschicht mit einer weiteren Oberfläche der Halbleiterschicht. Der Polymerfilm der Halbleiterschicht hat eine genügend geringe Konzentration von extrinsischen Ladungsträgern, so daß beim Anlegen eines elektrischen Feldes

zwischen den beiden Kontaktschichten Ladungsträger in die Halbleiterschicht eingebracht werden, wobei die eine Kontaktschicht positiv gegenüber der anderen wird, und die Halbleiterschicht Strahlung aussendet. Die in solchen Vorrichtungen verwendeten Polymere sind konjugiert. Unter konjugiertem Polymer versteht man ein Polymer, das ein delokalisiertes π -Elektronensystem entlang der Hauptkette besitzt. Das delokalisierte π -Elektronensystem verleiht dem Polymer Halbleitereigenschaften und gibt ihm die Möglichkeit positive und/oder negative Ladungsträger mit hoher Mobilität zu transportieren. Eine Übersicht über konjugierte Polymere ist beispielsweise bei R.H. Friend, J. Mol. Elec. 4 (1988) 37, zu finden.

In WO 90/13148 und EP-A 0 443 861 wird als polymeres Material für die lichtemittierende Schicht Poly(p-phenylenvinyl) verwendet, und es wird vorgeschlagen, die Phenylgruppe in einem solchen Material durch ein heterocyclisches oder ein kondensiertes carbocyclisches Ringsystem zu ersetzen.

Obwohl mit diesen Materialien gute Ergebnisse erzielt wurden, ist z.B. die Farbreinheit noch unbefriedigend. Weiterhin ist es mit den bisher bekannt gewordenen Polymeren kaum möglich, eine blaue oder weiße Emission zu erzeugen.

In Polymer Preprints 34 (1993) 532 sind Strukturen beschrieben, bei denen einzelne, direkt verbundene Chromophorsegmente gegeneinander verdreht sind, um eine Blauverschiebung der Emission zu erreichen. Jedoch ist nach Angaben der Verfasser die Herstellung von lichtemittierenden Dioden aus diesen Materialien nicht möglich.

Die vorliegende Erfindung hat die Aufgabe, konjugierte Polymermaterialien bereitzustellen, mit denen die oben beschriebenen Nachteile zumindest teilweise behoben werden.

Es wurde nun gefunden, daß sich insbesondere die Farbreinheit der Emission konjugierter Polymere deutlich verbessert, wenn deren Emissionseigenschaften überwiegend durch die Emissionseigenschaften einzelner Chromophore bestimmt werden. Das heißt, daß die Chromophore dieser Polymere in Bezug auf die Emissionsspektren entkoppelt sind.

Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung eines Polymers, enthaltend konjugativ verknüpfte Chromophorsegmente und Spacersegmente, dessen Emissionseigenschaften durch die Emissionseigenschaften der einzelnen Chromophorsegmente bestimmt werden, in elektrooptischen Schalt- und Anzeigevorrichtungen.

Elektrolumineszenzvorrichtungen, die solche Polymere enthalten, zeichnen sich unter anderem durch eine hohe Farbreinheit aus. Mit den erfindungsgemäß verwendeten Polymeren lassen sich insbesondere auch blaue und weiße Elektrolumineszenz erzielen.

Unter Konjugation wird im Sinne der Erfindung verstanden, wenn mindestens drei sp^2 -hybridisierte Atome in einer Reihe direkt aneinander gebunden sind.

Unter Emissionseigenschaften wird im Sinne der Erfindung die Leuchtcharakteristik der lichtemittierenden Schichten bezüglich der Lichtintensität, spektralen Verteilung und der Lichtausbeute, bezogen auf die angelegte Spannung oder die Intensität des eingestrahnten Lichtes, verstanden.

Die Bestimmung der Emissionseigenschaften des Polymers durch die Emissionseigenschaften der Chromophorsegmente bedeutet, daß die Emission des Polymers im wesentlichen der der isolierten Chromophore entspricht. Das heißt, daß die Emissionsmaxima des Polymers und des isolierten Chromophors nicht mehr als 30 nm voneinander abweichen.

Vorteilhafterweise sind bei den erfindungsgemäß verwendeten konjugierten Polymere, deren Emissionseigenschaften durch die Emissionseigenschaften der einzelnen Chromophorsegmente bestimmt werden, einzelne Chromophor- und Spacersegmente gegeneinander verdreht.

Vorzugsweise beträgt der Verdrehungswinkel der Einzelsegmente gegeneinander 10° bis 170° , besonders bevorzugt 30° bis 150° , ganz besonders bevorzugt 60° bis 120° .

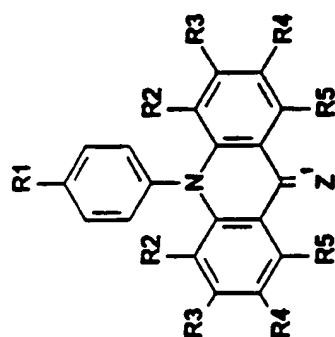
Unter Spacersegment wird im Sinne der Erfindung eine Gruppe verstanden, deren Absorption kürzerwellig als die des Chromophorsegments ist. Da damit der Abstand zwischen dem höchsten besetzten und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (Bandlücke) des Chromophorsegments kleiner als der des Spacers ist, werden die Emissionseigenschaften des Polymers durch die Emissionseigenschaften der Chromophorsegmente bestimmt.

Vorzugsweise ist die Absorption der Spacersegmente mindestens 25 nm kürzerwellig als die der Chromophorsegmente, besonders bevorzugt 25 bis 100 nm kürzerwellig.

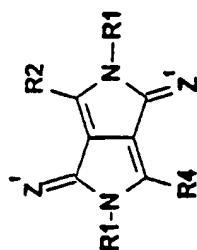
Die Chromophorsegmente weisen vorzugsweise eine Absorption im Bereich von 300 - 1150 nm und eine Emission im Bereich von 380 - 1200 nm auf.

Besonders bevorzugt als Chromophorsegmente sind methylenverbrückte, planare Oligophenylene oder Heterocyclen.

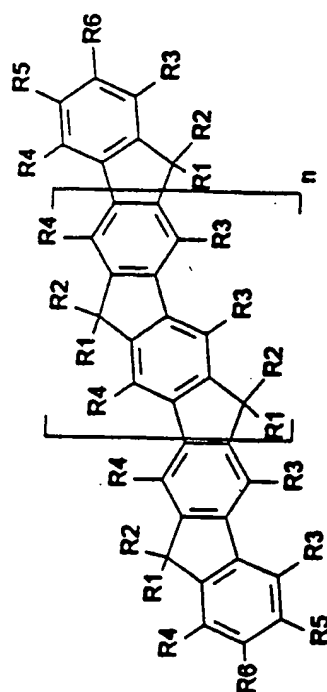
Ganz besonders bevorzugte Chromophorsegmente sind solche der allgemeinen Formel (Ia) bis (In),



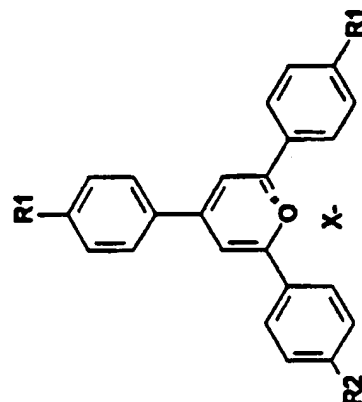
(Ic)



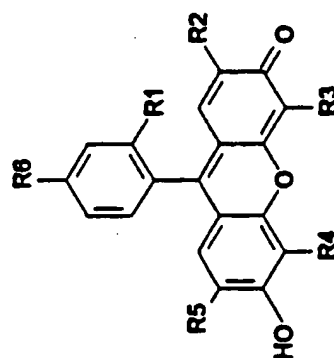
(Ib)

 $n = 0, 1, 2, \dots, 10$

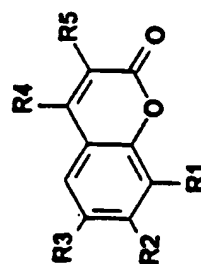
(Ia)



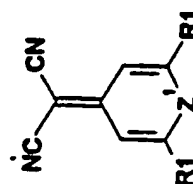
(Ig)



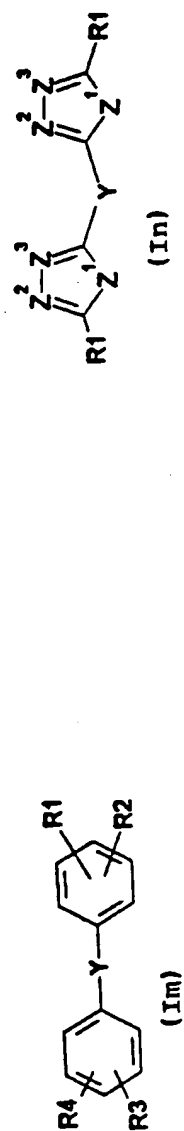
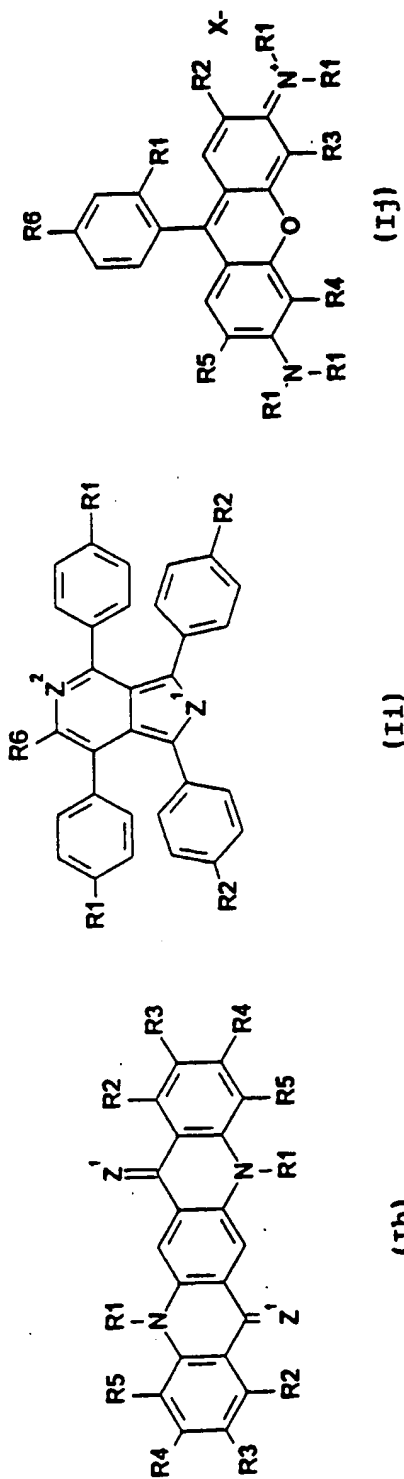
(If)



(Ie)



(Id)



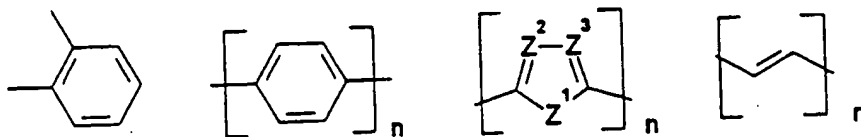
worin die Symbole bedeuten:

- R^1 H, eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe oder die Verknüpfungsstelle zum benachbarten Spacersegment, wobei die Verknüpfung so sein muß, daß die Konjugation erhalten bleibt;
- R^2, R^3, R^4, R^5, R^6 R^1 gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, C_6 - C_{10} -Aryloxy, NR^1_2 , NO_2 , CN ;
- Z^1 O, S, NR^1 , CR^2_2 ;
- Z^2, Z^3 CR^2 , N;
- X^\ominus Cl^\ominus , Br^\ominus , I^\ominus , BF_4^\ominus , PF_6^\ominus , $B(Ph)_4^\ominus$;

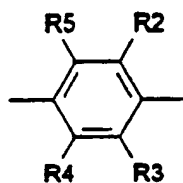
Y

n 1, 2, 3, 4, 5.

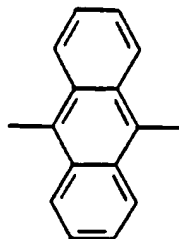
Bevorzugt sind Chromophorsegmente der Formel (Ia).



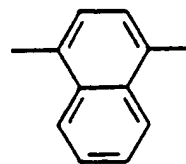
Beispiele für bevorzugte Spacersegmente sind solche der Formeln (IIa) bis (IIv):



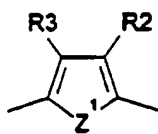
(IIa)



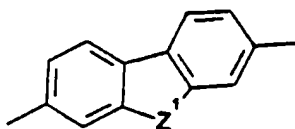
(IIb)



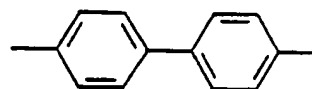
(IIc)



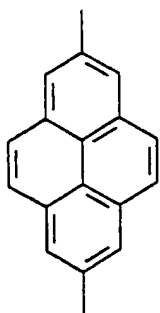
(IIId)



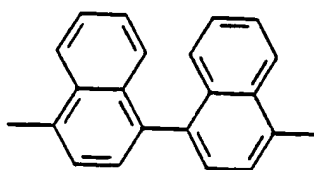
(IIe)



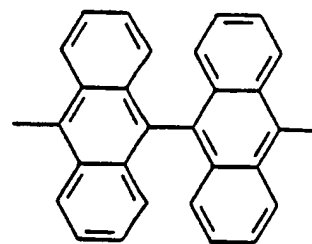
(IIIf)



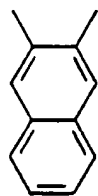
(IIIg)



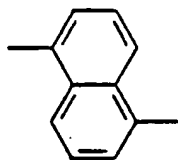
(IIH)



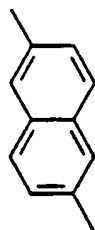
(IIIi)



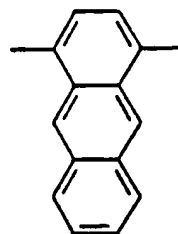
(IIj)



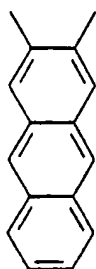
(IIk)



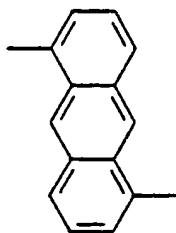
(IIl)



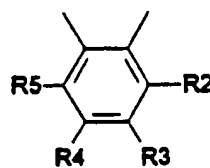
(IIm)



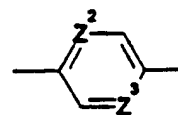
(IIIn)



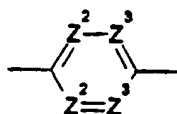
(IIIo)



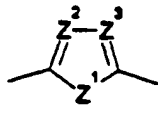
(IIIp)



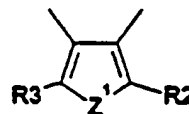
(IIq)



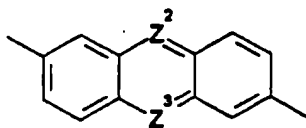
(IIIr)



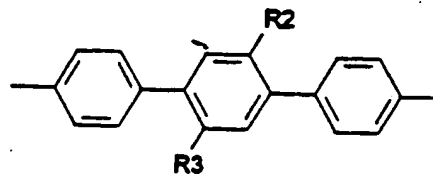
(IIIs)



(IIIt)



(IIu)



(IIv)

wobei Z^1 , Z^2 , Z^3 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 die in der Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben.

Die erfindungsgemäß verwendeten Polymere sind Copolymere aus einer oder mehreren Chromophorgruppen mit einer oder mehreren Spacergruppen. Bevorzugt sind Strukturen bei denen eine alternierende Abfolge von Chromophor- und Spacergruppen realisiert ist.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäß verwendeten Polymere Chromophorsegmente der Formeln (Ia) bis (In) und Spacersegmente der Formeln (IIa) bis (IIv).

Die erfindungsgemäß verwendeten Polymere sind teilweise bekannt und teilweise neu. Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Polymer, enthaltend Struktureinheiten gemäß mindestens einer der Formeln (Ia) bis (In) und Struktureinheiten gemäß mindestens einer der Formeln (IIa) bis (IIv). Bevorzugt ist ein Polymer, enthaltend Chromophorsegmente der Formel (Ia) und Spacersegmente gemäß mindestens einer der Formeln (IIa) bis (IIe). Ganz besonders bevorzugt ist ein Polymer, enthaltend Chromophorsegmente der Formel (Ia) und Spacersegmente gemäß mindestens einer der Formeln (IIa) bis (IIc).

Erfindungsgemäß eingesetzte Polymere sind vorrangig auf zwei Syntheserouten herstellbar.

1. Die erste Route beinhaltet die chemische Kupplung geeignet substituierter Chromophorsegmente zu Polymeren der erfindungsgemäßen Strukturen. Dabei werden die Chromophorsegmente mittels geeigneter Spacersegmente konjugativ verbunden. Durch die verwendeten Spacersegmente ist es wiederum möglich, über die Wahl der Spacerstruktur definiert den Verdrehungswinkel zwischen den Chromophorsegmenten einzustellen. Als Spacersegmente kommen dabei

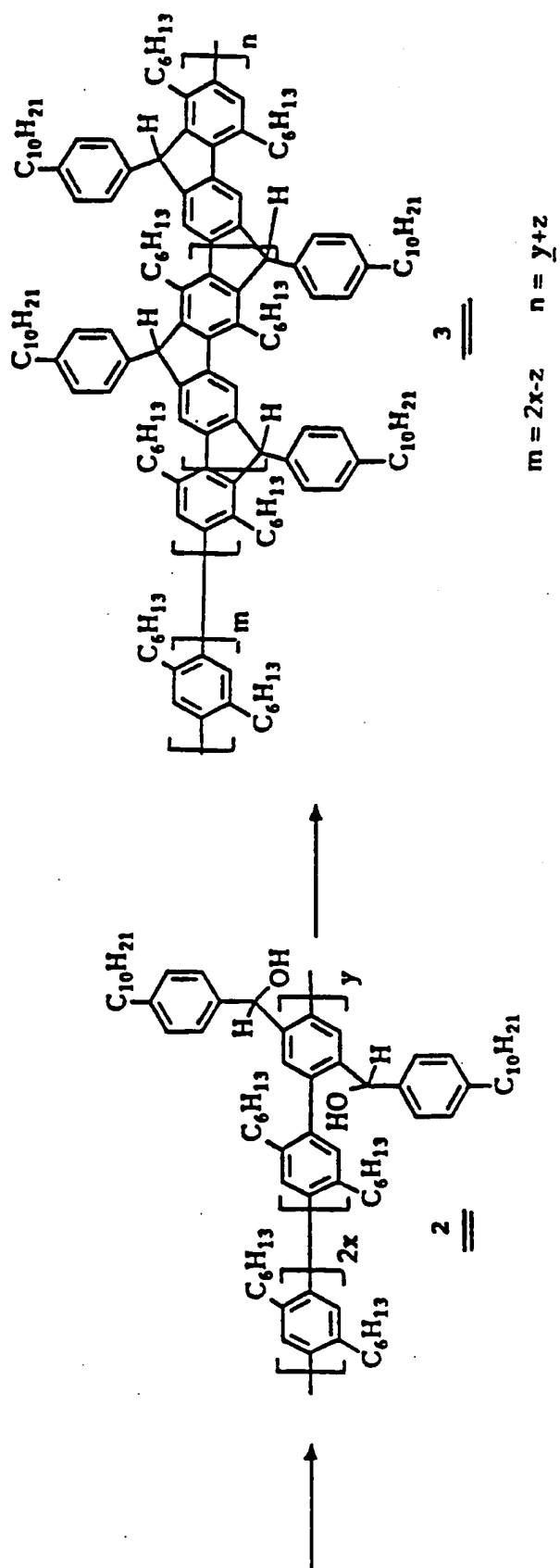
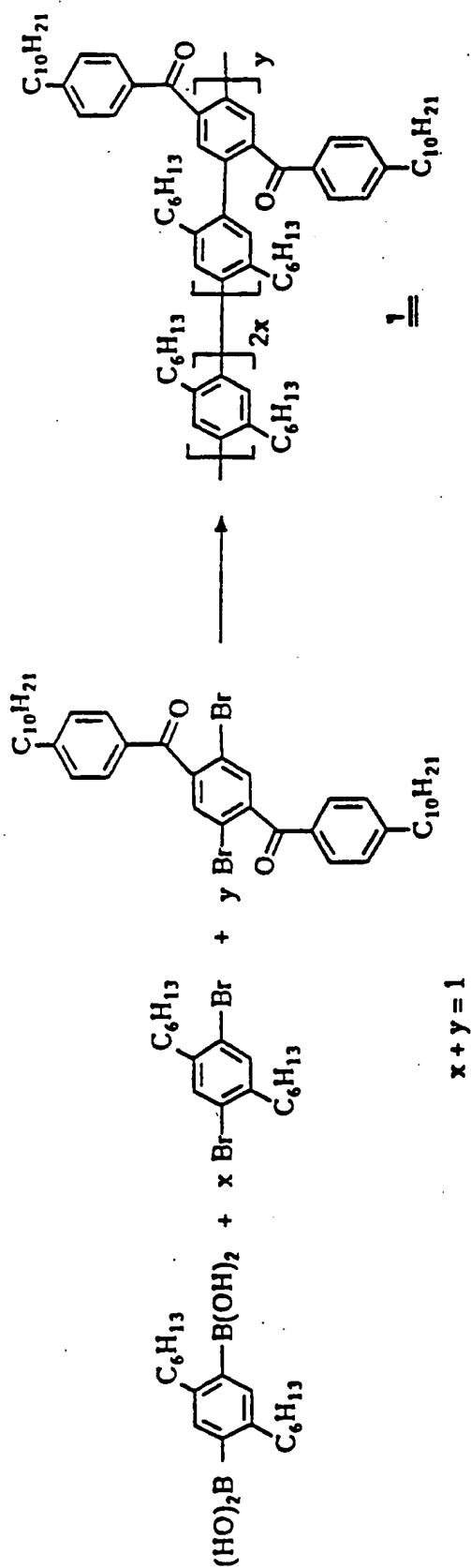
vor allem Arylene, wie 1,4-Phenylen, 2,5-disubstituierte 1,4-Phenylen-, 1,4- und 1,5-Naphthylen, 1,4- und 9,10-Anthrylen-Bausteine (sowie die entsprechenden heteroaromatischen Analoga), in Frage, desweiteren auch mono- oder disubstituierte Vinylen-Einheiten, wobei als Substituenten der Arylen- und Vinylensegmente Alkyl-, Aryl-, Alkoxy- und Aryloxy-Gruppen bevorzugt sind. Die chemische Kupplung zwischen den Chromophorsegmenten mittels der angeführten Spacergruppen erfolgt, dann über funktionelle Gruppen (wobei auch -H als funktionelle Gruppe wirken kann), mit denen die vorgeformten Chromophor- und Spacersegmente ausgestattet sind. Hierbei finden Methoden zur Aryl-Aryl- und Aryl-Olefin-Verknüpfung Anwendung. Literaturbekannte Methoden dazu sind unter anderem:

- Übergangsmetall-katalysierte Kupplungen vom HECK-Typ [siehe z.B. Heck, R.F.; Org. Reactions (1981) 27 345], YAMAMOTO-Typ [siehe z.B. Yamamoto, T.; Prog. Polym. Sci. 1153], SUZUKI-Typ [siehe z.B. Miyaura, N., Yanagi, T., Suzuki, A.; Synth. Commun. (1981) 11 513] und STILLE-Typ [siehe z.B. Stille, J.K.; Angew. Chem. (1986) 98 504, Int. Ed. Engl. (1986) 25 508], sowie andere wohlbekannte Kupplungsmethoden [siehe z.B. HOUBEN-WEYL, Methoden der Organischen Chemie, Band 5/2b "Arene, Arine", Thieme, Stuttgart, 1981].
- Oxydative Aryl-Aryl-Kupplungen, wie die SCHOLL-Reaktion [siehe z.B. Scholl, R., Seer, C.; Ann. (1912) 394 111] oder die oxidative Kupplung elektronenreicher Heteroaromaten, wie Thiophen oder Pyrrol.
- Carbonylolefinierungsreaktionen vom WITTIG-, HORNER-EMMONS- oder McMURRY-Typ [siehe z.B. HOUBEN-WEYL, Methoden der Organischen Chemie, Band 5/1b "Alkene, Cycloalkene, Arylalkene", Thieme, Stuttgart 1972], oder die reduktive Verknüpfung geeigneter Carbonylderivate (α, α' -

Dihalogenverbindungen, Thioketone, Diazoketone) [siehe z.B. HOUBEN-WEYL, Methoden der Organischen Chemie, Band 5/1b "Alkene, Cycloalkene, Aalkene", Thieme, Stuttgart 1972].

2. Die zweite Route beinhaltet die Synthese geeigneter Präpolymere im ersten Schritt, gefolgt von einer polymeranalogen Erzeugung der gewünschten, erfindungsgemäßen Struktur. Dies geschieht durch Mischen geeigneter Monomere, die zumindest potentiell die späteren Strukturbestandteile (Chromophor- und Spacersegmente) repräsentieren. Die Copolymerisation (Cokondensation) der aromatischen und/oder olefinischen Monomere führt zu einem Copolymer mit statistischer Verteilung der Monomerbausteine. Die Kupplung der Monomerbausteine erfolgt hierbei beispielsweise mittels der oben aufgelisteten Methoden zur Aryl-Aryl- bzw. Aryl-Olefin-Kupplung. Der Aufbau der Zielstrukturen geschieht dann mittels eines polymeranalogen Reaktionsschrittes unter Aufbau der erfindungsgemäßen Chromophorsegmente. Hierbei finden insbesondere Reaktionen, die zu einer Verbrückung vorhandener Monomersegmente unter Ausbildung hochkondensierter, planarer Substrukturen führen, Anwendung. Dies geschieht bevorzugt durch intramolekulare Kondensations- (Cyclisierungs-)reaktionen vom FRIEDEL-CRAFTS-Typ (Alkylierung, Acylierung [vergleiche z.B. DE-A 41 11 878], Elektronentransfer-induzierte Cyclisierungsreaktionen (reduktive und oxidative Kondensation [vergleiche z.B. U. Scherf, K. Müllen; Synthesis (1992) 23]), diverse Carbonylolefinierungsreaktionen (wie z.B. oben aufgeführt) oder mittels photochemischer Cyclisierungen (Kondensationen).

Beispielhaft ist die Synthese eines erfindungsgemäßen Polymers in Schema 1 dargestellt.



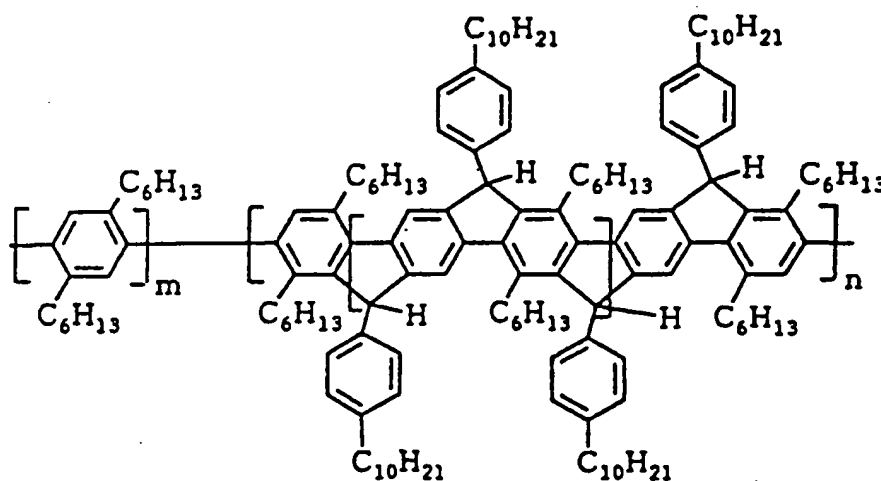
Erfindungsgemäß werden die aufgeführten Polymere in elektrischen, elektronischen und elektrooptischen Bauteilen verwendet. Bevorzugt ist die Verwendung in elektrooptischen Schalt- und Anzeigevorrichtungen, insbesondere solchen, die auf der Elektrolumineszenz beruhen. Besonders bevorzugt ist die Verwendung in Vorrichtungen, wie sie beispielsweise in WO 90/13148 und EP-A 0 443 861 beschrieben sind. Gegenstand der Erfindung sind auch elektrooptische Schalt- und Anzeigevorrichtungen, enthaltend ein vorstehend beschriebenes Polymer.

Die Erfindung wird durch die Beispiele näher erläutert, ohne sie darauf beschränken zu wollen.

Beispiele

Beispiel 1

Synthesevorschrift von

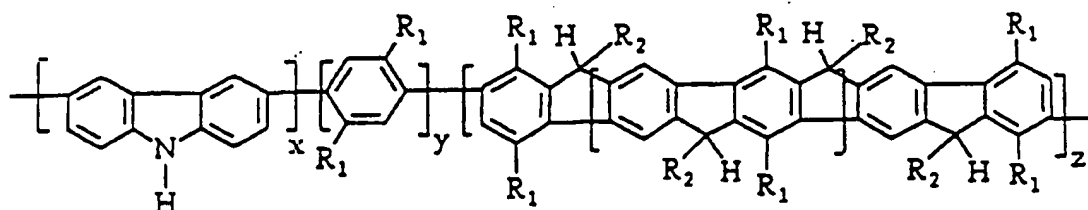


1. 0,363 g 4,4"-Didecyl-2',5'-dibrom-terephthalophenon (0,5 mmol), 0,202 g 2,5-Dihexyl-1,4-dibrombenzol (0,5 mmol) und 0,334 g 2,5-Dihexyl-1,4-phenylendiboronsäure (1 mmol) werden in 5 ml Toluol gelöst und unter Inertbedingungen zu 5 ml 2N wäßriger Natriumcarbonatlösung gegeben. Die Mischung wird zum Rückfluß erhitzt; sodann werden 30 mg Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) (0,026 mmol) in 5 ml Toluol und 5 ml n-Butanol zugegeben. Nach 24 h am Rückfluß wird das gebildete Polymer durch Eingießen in Methanol gefällt, sauer gewaschen und in wenig Toluol aufgenommen. Trocknen der Lösung, Einengen und Acetonfällung liefern 535 mg (83 %) 1.
2. 200 mg 1 (0,309 mmol) in 20 ml Toluol werden zu 70 mg Lithiumaluminiumhydrid (1,84 mmol, aufgeschlämmt in 20 ml THF) zugetropft. Nach 30 min. Rühren bei Raumtemperatur wird vorsichtig mit 2N-Salzsäure zersetzt und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird getrocknet und zur Trockne eingengt. Sodann wird Polymer 2 in wenig THF aufgenommen und in Wasser ausgefällt. Ausbeute 167 mg (84 %) 2.
3. 163 mg (0,250 mmol) 2 werden in 50 ml Methylenchlorid gelöst und mit 100 mg Bortrifluorid-Etherat (0,700 mmol) versetzt. Nach 5 min werden 20 ml Ethanol, gefolgt von 50 ml Wasser eingerührt. Die organische Phase wird sorgfältig säurefrei gewaschen, getrocknet und eingengt. Die Ausfällung in Aceton ergibt 138 mg (85 %) 3 als hellgelbes, intensiv blau fluoreszierendes Pulver. Die mittels GPC bestimmten Molekulargewichte (mit Polystyrol als Standard, o-Dichlorbenzol als Lösungsmittel) betragen: $M_n = 8000$, $M_w = 15500$. Das Emissionsspektrum zeigt zwei Maxima bei 454 nm und 480 nm. Die Halbwertsbreite der gesamten Emission beträgt 60 nm (siehe auch Figur 1).

16

Beispiel 2

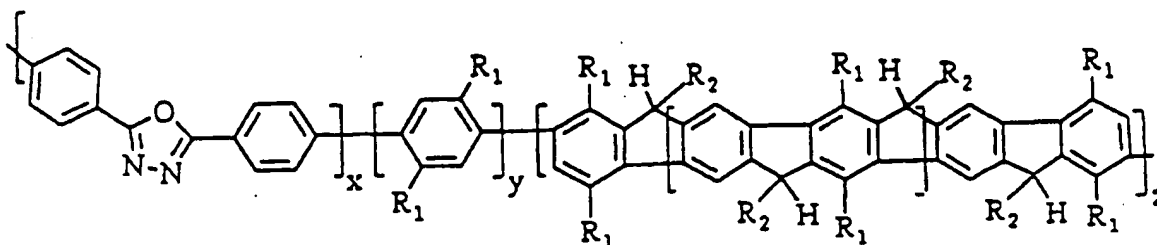
Synthesevorschrift von

4 $R_2: -1.4-C_6H_4-C_{10}H_{21}$ $R_1: -C_6H_{14}$

0,290 g 4,4''-Dodecyl-2',5'-dibrom-terephthalophenon (0,4 mMol), 0,121 g 2,5-Dihexyl-1,4-dibrombenzol (0,3 mMol), 97,5 mg 3,6-Dibromcarbazol (0,3 mMol) und 0,334 g 2,5-Dihexyl-1,4-phenylendiboronsäure (1 mMol) werden in Analogie zu Beispiel 1 zur Reaktion (Reaktionsschritte 1 bis 3) gebracht.
 Ausbeute nach dem 3. Schritt: 303 mg Copolymer 4; M_n : 4100; M_w : 6200 (GPC in 1,2-Dichlorbenzol, Eichung mit Polystyrol (PS)-Standards) als gelblich gefärbtes Pulver.

Beispiel 3

Synthesevorschrift von

5 $R_2: -1.4-C_6H_4-C_{10}H_{21}$ $R_1: -C_6H_{14}$

0,290 g 4,4"-Dodecyl-2'.5'-dibrom-terephthalophenon (0,4 mMol), 0,121 g 2,5-Dihexyl-1,4-dibrombenzol (0,3 mMol), 0,114 g 2,5-Bis(4-bromphenyl)-1,3,4-oxadiazol (0,3 mMol) und 0,334 g 2,5-Dihexyl-1,4-phenylendiboronsäure (1 mMol) werden in Analogie zu Beispiel 1 zur Reaktion (Reaktionschritte 1 bis 3) gebracht.

Ausbeute nach dem 3. Schritt: 372 mg Copolymer 5; M_n : 18000; M_w : 31000 (GPC in 1,2-Dichlorbenzol, Eichung mit PS-Standards) als schwach hellgelb gefärbtes Pulver.

Beispiel 4

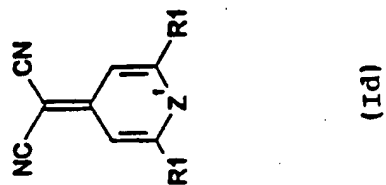
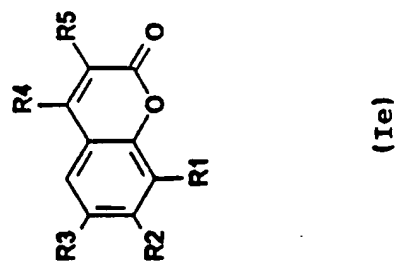
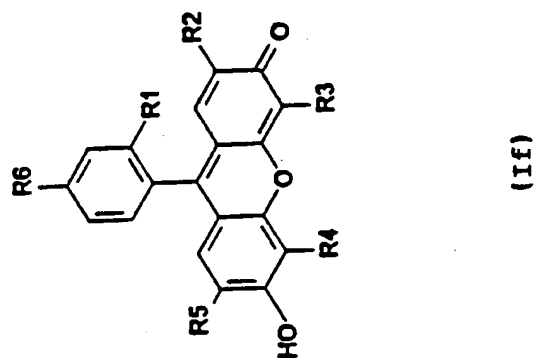
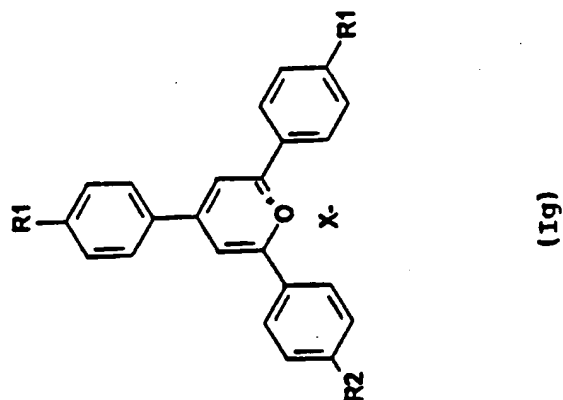
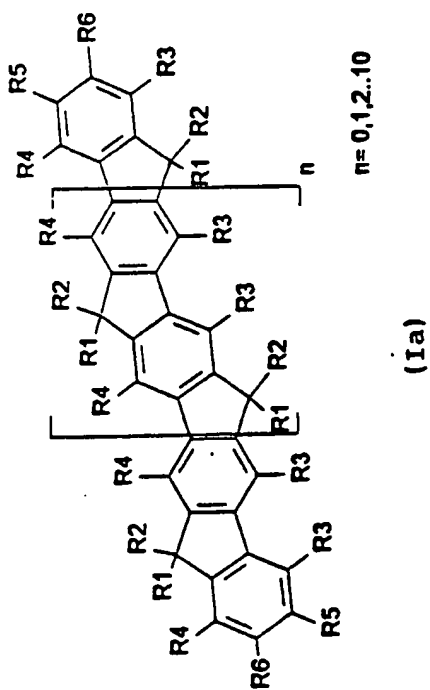
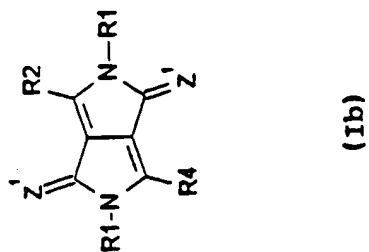
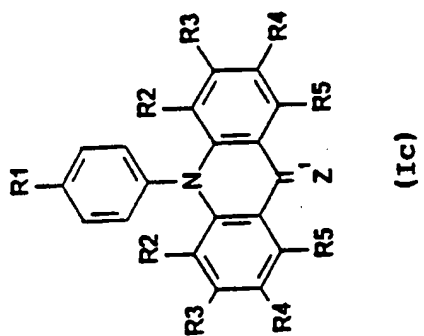
Elektrolumineszenzvorrichtung mit 60/40 Copolymer 3 aus Beispiel 1 als Elektrolumineszenzschicht

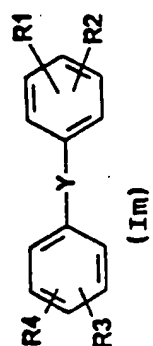
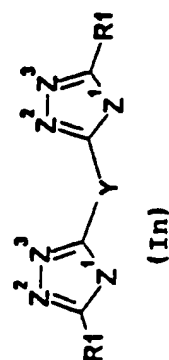
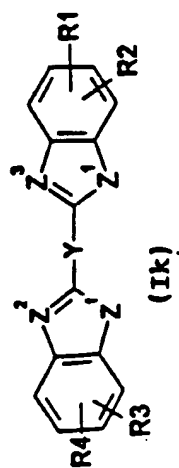
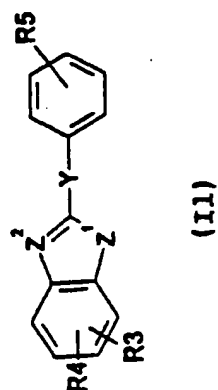
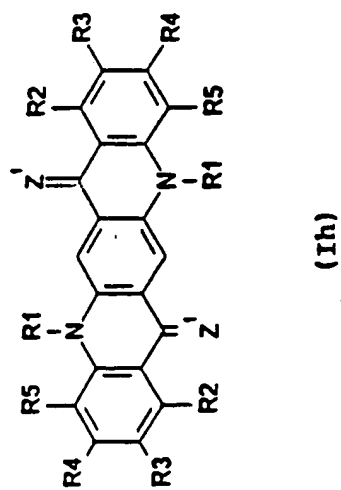
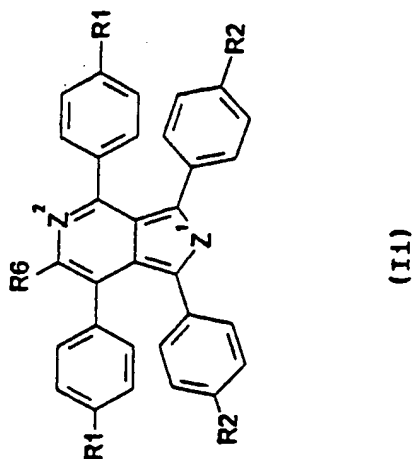
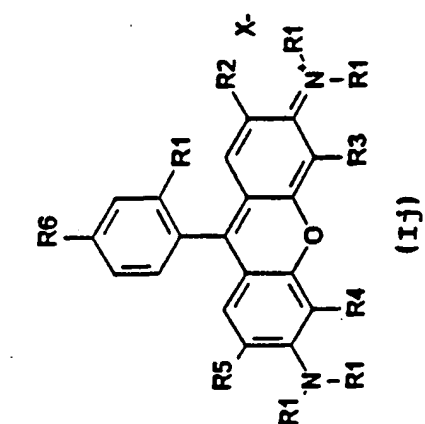
Das nach Beispiel 1 synthetisierte Copolymer 3 wird in Chloroform gelöst (30 mg/ml) und mittels Spin-coating (1000-3000 rpm) auf einen, partiell mit elektrisch leitfähigem Indium/Zinn-Oxid (ITO) beschichteten, Glasträger aufgebracht, wobei ein homogener transparenter Film mit einer Dicke von 150-250 nm (gemessen mit DekTak-II Schichtdickenmeßgerät) gebildet wird. Auf diesen Film wird durch Vakuumbedampfung eine zweite Elektrode aus Calcium aufgebracht. Beim Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen der ITO-Elektrode und der Metallelektrode, wobei die Metallelektrode negativ gegenüber der ITO-Elektrode gepolt ist, wird hellblaue Elektrolumineszenz beobachtet. Die ermittelnde Fläche der Elektrolumineszenzvorrichtung beträgt 5 mm^2 und wird definiert durch die Überlappung der ITO-Elektrode und der Calciumelektrode. Die Intensität der Elektrolumineszenz steigt linear mit dem Strom und die interne Quanteneffizienz ist konstant bei Stromdichten über $0,8 \text{ mA/cm}^2$.

Alle Verarbeitungsschritte und Messungen werden unter Intertbedingungen durchgeführt. Die interne Quanteneffizienz der Elektrolumineszenz wird unter Berücksichtigung von Korrekturen für die Emissionscharakteristik, den Öffnungswinkel des Detektors, das Streulicht und die Verluste im Substrat berechnet.

Patentansprüche:

1. Verwendung eines Copolymers, enthaltend konjugativ verknüpfte Chromophor- und Spacersegmente, wobei die Absorption der Spacersegmente mindestens 25 nm kürzerwellig ist als die der Chromophorsegmente und wobei die Emissionseigenschaften des Polymers durch die Emissionseigenschaften der einzelnen Chromophorsegmente bestimmt wird, in elektrooptischen Schalt- und Anzeigevorrichtungen.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß einzelne Segmente des Polymers gegeneinander verdreht sind.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Verdrehungswinkel 10° bis 170° beträgt.
4. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer eine alternierende Abfolge von Chromophor- und Spacergruppen aufweist.
5. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer Chromophorsegmente nach mindestens einer der Formeln (Ia) bis (In) enthält:





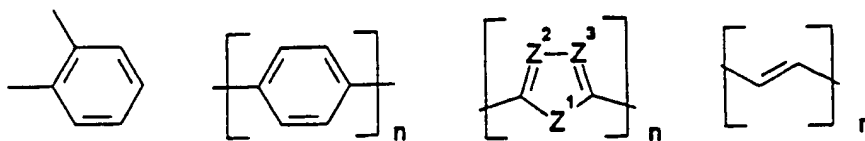
worin die Symbole bedeuten:

- R^1 H, eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe oder die Verknüpfungsstelle zum benachbarten Spacersegment, wobei die Verknüpfung so sein muß, daß die Konjugation erhalten bleibt;
- R^2, R^3, R^4, R^5, R^6 R^1 gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, C_6 - C_{10} -Aryloxy, NR^1_2 , NO_2 , CN ;
- Z^1 O, S, NR^1 , CR^2_2 ;
- Z^2, Z^3 CR^2 , N;
- X^- Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , $B(Ph)_4^-$;

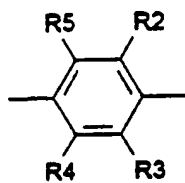
Y

n 1, 2, 3, 4, 5.

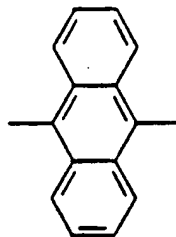
6. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer Spacersegmente gemäß mindestens einer der Formeln (IIa) bis (IIv) enthält:



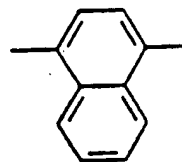
22



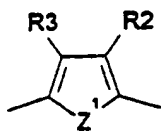
(IIa)



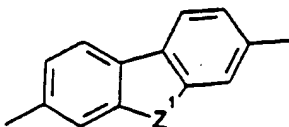
(IIb)



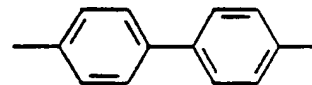
(IIc)



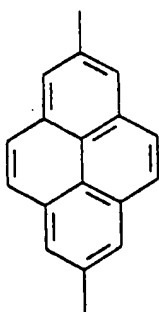
(IIId)



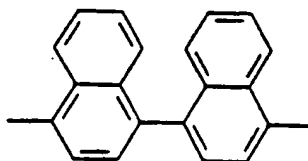
(IIe)



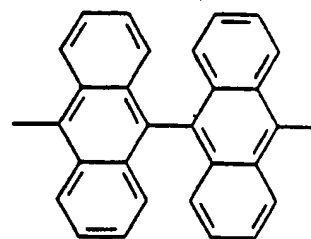
(IIIf)



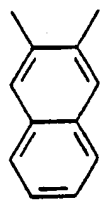
(IIg)



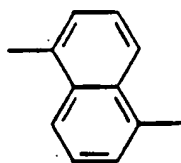
(IIh)



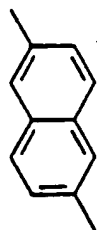
(IIIi)



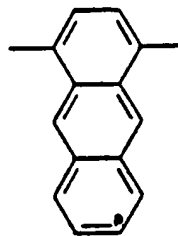
(IIj)



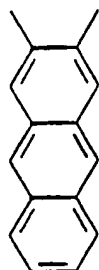
(IIk)



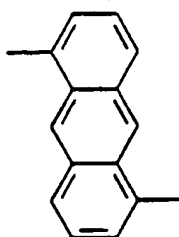
(IIl)



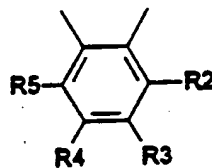
(IIIm)



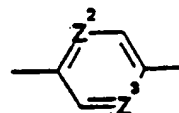
(IIIn)



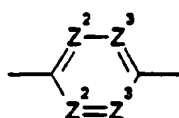
(IIIo)



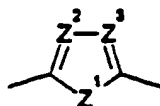
(IIIp)



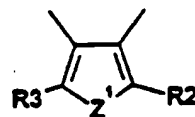
(IIIq)



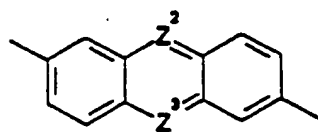
(IIIr)



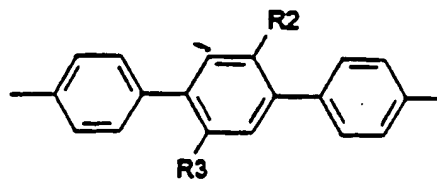
(IIIs)



(IIIt)



(IIIU)



(IIIV)

worin die Symbole Z^1 , Z^2 , Z^3 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , die in Formel (I) in Anspruch 7 angegebene Bedeutung haben.

7. Polymer, enthaltend Struktureinheiten gemäß mindestens einer der Formeln (Ia) bis (In) in Anspruch 5 und Struktureinheiten gemäß mindestens einer der Formeln (IIa) bis (IIv) in Anspruch 6.
8. Polymer, enthaltend Chromophorsegmente der Formel (Ia) in Anspruch 5 und Spacersegmente gemäß mindestens einer der Formeln (IIa) bis (IIe) in Anspruch 6.
9. Polymer, enthaltend Chromophorsegmente der Formel (Ia) in Anspruch 5 und Spacersegmente gemäß mindestens einer der Formeln (IIa) bis (IIc) in Anspruch 6.
10. Elektrooptische Schalt- und Anzeigevorrichtung, enthaltend ein Polymer, welches konjugativ verknüpfte Chromophor- und Spacersegmente enthält, wobei die Absorption der Spacersegmente mindestens 25 nm kürzerwellig als die der Chromophorsegmente ist und wobei die Emissionseigenschaften des Polymers und dessen Emissionseigenschaften durch die Emissionseigenschaften der einzelnen Chromophorsegmente bestimmt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.

PCT/EP 94/02899

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C09K11/06 H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09K H05B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A,P	WO,A,94 15441 (CAMBRIDGE DISPLAY TECHNOLOGY) 7 July 1994 see the whole document	1-10
A	JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol.74, no.5, 1 September 1993, USA pages 3584 - 3586 I.SOKOLIK & AL 'blue-light electroluminescence from p-phenylene vinylene-based copolymers'	1,4,5,10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 December 1994

Date of mailing of the international search report

15. 12. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

DROUOT, M

Information on patent family members

PCT/L-94/02899

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09K11/06 H05B33/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09K H05B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A, P	WO, A, 94 15441 (CAMBRIDGE DISPLAY TECHNOLOGY) 7. Juli 1994 siehe das ganze Dokument ----	1-10
A	JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Bd. 74, Nr. 5, 1. September 1993, USA Seiten 3584 - 3586 I. SOKOLIK & AL 'blue-light electroluminescence from p-phenylene vinylene-based copolymers' -----	1, 4, 5, 10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Dezember 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15.12.94

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

DROUOT, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die derselben Patentfamilie gehören

Internationale Publikationsnummer

PCT/EP 94/02899

Im Recherchenbericht
angeführtes Patentdokument

Datum der
Veröffentlichung

Mitglied(er) der
Patentfamilie

Datum der
Veröffentlichung

WO-A-9415441

07-07-94

AU-B-

5706994

19-07-94